

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

10/070477
PCT/KR 00/00956
RO/KR 25.08.2000.

REC'D 13 SEP 2000

WIPO PCT

KR.00/956

9U

대한민국 특허청

KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 : 특허출원 1999년 제 37772 호
Application Number

출원년월일 : 1999년 09월 07일
Date of Application

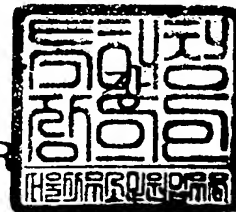
출원인 : 주식회사 동진세미켐
Applicant(s)



2000 년 06 월 20 일

특허청

COMMISSIONER



출력 일자: 2000/6/20

【서류명】 출원인정보변경 (경정)신고서
【수신처】 특허청장
【제출일자】 19990930

【출원인】
【명칭】 주식회사 동진세미켄
【출원인코드】 119981067679

【대리인】
【성명】 김원호
【대리인코드】 919980000238

【변경사항】
【경정항목】 한글 성명(명칭)
【경정전】 동진화성공업주식회사
【경정후】 주식회사 동진세미켄

【변경사항】
【경정항목】 영문 성명(명칭)
【경정전】
【경정후】 A

【취지】 특허법시행규칙 제9조 ·실용신안법시행규칙 제12조 ·의장법
시행규칙 제28조 및 상표법시행규칙 제23조의 규정에 의하
여 위와 같이 신고합니다.

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	1999.09.07
【발명의 명칭】	화학 증폭 레지스트용 폴리머 및 이를 이용한 레지스트 조성물
【발명의 영문명칭】	POLYMER FOR CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST AND RESISTS USING THIS POLYMER
【출원인】	
【명칭】	동진화성공업 주식회사
【출원인코드】	1-1998-106767-9
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-025701-1
【대리인】	
【성명】	송만호
【대리인코드】	9-1998-000261-1
【포괄위임등록번호】	1999-025702-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김덕배
【성명의 영문표기】	KIM, Deog Bae
【주민등록번호】	651004-1490614
【우편번호】	445-930
【주소】	경기도 화성군 양감면 요당리 625-3
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김현진
【성명의 영문표기】	KIM, Hyun Jin
【주민등록번호】	710927-1100810
【우편번호】	445-930
【주소】	경기도 화성군 양감면 요당리 625-3
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

최용준

【성명의 영문표기】

CHOI, Yong Joon

【주민등록번호】

730818-1019526

【우편번호】

445-930

【주소】

경기도 화성군 양감면 요당리 625-3

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

정윤식

【성명의 영문표기】

CHUNG, Yoon Sik

【주민등록번호】

720219-1064140

【우편번호】

445-930

【주소】

경기도 화성군 양감면 요당리 625-3

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 김원호 (인) 대리인
 송만호 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

20 면 29,000 원

【가산출원료】

10 면 10,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

6 항 301,000 원

【합계】

340,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

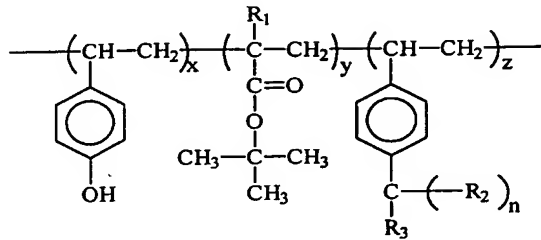
【요약서】

【요약】

본 발명은 화학 증폭 레지스트용 폴리머 및 이를 이용한 레지스트 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 화학식 1로 표시되는 폴리머 및 상기 폴리머를 포함하는 원자외선용 화학 증폭 레지스트 조성물을 제공한다.

【화학식 1】



본 발명의 화학식 1로 표시되는 폴리머를 포함하는 화학 증폭 레지스트 조성물은 마이크로리소그래피 공정에서 단파장에 감응하여 기판에 고해상도의 미세한 패턴을 구현할 수 있다.

【색인어】

화학 증폭 레지스트, 원자외선, KrF, ArF, 광산발생제, 단파장, DRAM, 노광, 마이크로리소그래피

【명세서】

【발명의 명칭】

화학 증폭 레지스트용 폴리머 및 이를 이용한 레지스트 조성물{POLYMER FOR CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST AND RESISTS USING THIS POLYMER}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> [산업상 이용분야]

<2> 본 발명은 화학 증폭 레지스트용 폴리머 및 이를 포함하는 레지스트 조성물에 관한 것이다. 특히 반도체의 미세가공에 적합한 단파장을 노광광원으로 사용하는 마이크로 리소그래피 공정에서 기판에 보다 미세한 패턴을 형성시킬 수 있고, 노광 후 지연 (Post Exposure Delay, 이하 'PED'라 한다) 안전성을 높이며, 건식 에칭으로 인해 발생하는 열에 대해 높은 내열성을 갖춘 화학 증폭 레지스트 조성물에 적용이 가능한 새로운 폴리머 및 이를 적용한 레지스트 조성물에 관한 것이다.

<3> [종래 기술]

<4> 고해상도의 리소그래피용 혹은 대규모 집적회로(LSI) 제작에 레지스트 조성물이 널리 사용되고 있다. 특히 최근의 대규모 집적회로의 고밀도화가 진행됨에 따라 레지스트 조성물도 고해상도 및 고감도를 요구하게 되었다. 이러한 반도체 집적회로의 미세회로 구현은 통상 리소그래피(Lithography) 공정을 사용하여 진행되며, 먼저 기판에 레지스트를 도포하고, 사전에 설계된 패턴이 준비된 포토마스크를 이용 기판에 패턴을 전사하고,

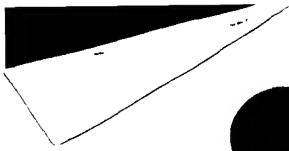
전사된 패턴에 따라 적절하게 기판을 깎아 내는 식각 공정을 통하여 미세 회로를 구성해 나가는 공정이다.

<5> 이 리소그래피 공정은 a) 기판의 표면에 레지스트를 균일하게 도포하는 도포 공정, b) 도포된 레지스트막으로부터 용제를 증발시켜 레지스트막이 기판 표면에 밀착하게 하는 소프트베이킹 공정, c) 자외선 등의 광원을 이용하여 마스크 상의 회로 패턴을 반복적으로 그리고 순차적으로 축소 투영하면서 기판을 노광시켜 마스크의 패턴을 기판상으로 전사하는 노광 공정, d) 광원에서의 노출에 의한 감광에 따라 용해도 차와 같은 화학적 성질이 변화한 부분들을 현상액을 사용하여 선택적으로 제거하는 현상 공정, e) 현상작업 후 기판상에 잔류하는 레지스트막을 기판에 보다 긴밀하게 고착시키기 위한 하드 베이킹 공정, f) 현상된 기판의 패턴에 따라 전기적인 특성을 부여하기 위하여 소정 부위를 에칭하는 식각 공정 및 g) 상기 식각 작업 후 불필요하게 된 레지스트를 제거하는 박리 공정 등을 포함한다.

<6> 반도체 집적회로의 고집적화는 일반적으로 3년 동안 4배의 속도로 진행되어 다이나믹 랜덤 액세스 메모리(이하 'DRAM' 이라 한다)에서는 현재 64 메가 비트와 256 메가 비트 DRAM이 양산 되고 있으며, 기가 비트 DRAM의 개발도 시작되고 있다.

<7> 기존의 16 메가 DRAM에서는 0.5 μm 의 회로 선폭 기술이 사용되었으나 64 메가 DRAM에서는 0.3 μm 이하의 회로 선폭 기술이 사용되며, 256메가 DRAM 및 기가 비트 DRAM에서는 설계정도에 따라 쿼터 마이크론 이하 0.20 μm , 0.18 μm , 0.15 μm 등의 초미세 패턴이 요구된다. 이러한 미세가공에서 광조사 파장이 원자외선으로 이동함에 따라 원자외선에 효율적으로 반응할 수 있는 새로운 레지스트의 개발이 요구되었다.

<8> 이와 같은 요구를 종래의 퀴논디아지드계 광활성 물질과 페놀계 노블락 수지로 이



1019990037772

2000/6/2

투어진 레지스트로는 충족시킬 수 없었는데, 그 이유는 이 레지스트 시스템이 300 nm 이하의 파장대에서 큰 흡수가 있어 300 nm 이하의 단파장 노광을 실시하면 패턴 프로파일이 현저하게 열화되기 때문이다. 따라서 패턴 프로파일의 유동현상이 없는 스텝한 패턴의 구현이 요구되었다.

<9> 이와 같은 패턴 프로파일의 구현에는 노광 장치로서 통상 스텝퍼(stepper)라고 불리는 스텝 앤드 리피드형의 얼라이너(aligner)가 넓게 사용되고 있다. 상기 노광 장치는 광원에 따라 수은광 중 G 선(파장 436 nm), I 선(파장 365 nm)을 이용하는 것과 단파장인 KrF(248 nm)와 ArF(193 nm)의 엑사이머 레이저(excimer laser)용으로 구분된다. 기관 상에 미세한 패턴을 구현하기 위해서는 해상도 값(R)이 작아야 하는데, 기본적으로는 해상도 값은 하기 레일리(Rayleigh)의 회절한계식 1에 의해 표현되며 원리적으로는 노광 파장을 짧게 할 수록 해상도 값이 작아져 단파장을 이용하는 것이 유리하다.

<10> [회절한계식 1]

<11>
$$R = \kappa \lambda / NA$$

<12> 상기 식에서, κ 는 상수이고, λ 는 사용되는 빛의 파장(nm)이며, NA는 렌즈의 수차이다.

<13> 상기 쿼터 마이크론 이하의 고해상도를 실현하기 위해서는 리소그래피의 분해능을 향상시켜야 하며, 이를 위해 파장이 짧은 단파장 광원을 사용하고 노출장치의 광학계 렌즈의 구경수(N.A)를 크게 하는 것이 효과적이다.

<14> 따라서 반도체 집적회로의 고해상도화에 대응할 수 있도록 고출력 엑사이머 레이저 광원을 이용하는 레지스트 조성물이 상용화되고 있으며, 이들은 KrF와 ArF 엑사이머 레

이저용의 레지스트 조성물로서 주로 화학증폭의 개념을 도입한 고감도 레지스트 시스템이 다수 제안되고 있다.

<15> 화학 증폭 레지스트는 원자외선 조사에 의해 광분해되면서 산을 발생시키고, 발생된 산은 부분적으로 보호된 보호기를 열의 보조작용으로 분해시킨 후 산반응성 폴리머와 반응하여 연쇄 반응을 개시하거나 또는 촉매로서 작용하여 결국 한 분자의 산이 수많은 결합 형성 또는 결합 분해반응을 일으킨다. 따라서 화학 증폭이란 1개의 광자의 작용으로 생성된 활성종 (active species)이 연쇄적 화학반응을 일으켜 결과적으로 양자수율이 비약적으로 증폭되는 현상을 말한다. 이러한 산의 연속적인 반응 때문에 화학 증폭이라는 개념이 도입 사용되기 시작했다.

<16> 화학 증폭 레지스트는 산반응성 (acid-labile) 폴리머와 광산발생제의 이성분계 또는 산반응성 (acid-labile) 폴리머, 광산발생제 및 매트릭스 수지의 삼성분계가 있다. 기존의 레지스트에서는 노광 부위에서 직접적으로 감광물질이 분해되거나 가교반응이 일어나 이를 현상하면 포지티브 또는 네가티브 형태의 레지스트 화상 패턴 (resist image pattern)이 얻어진다. 그러나 화학 증폭 레지스트에서는 노광에 의해 산반응성 (acid-labile) 폴리머 또는 화합물이 직접적으로 반응하지 않고 노광된 부분의 광산발생제에서 산이 발생되어 잠상 (latent image)만이 생긴다. 발생된 산은 다음 단계인 노광 후 가열 (post-exposure bake, 이하 'PEB'이라 한다) 과정에서 산반응성 폴리머에 대하여 촉매로서 작용하여 반응이 증폭되고 용해도에 현저한 차이를 가져오게 된다.

<17> 이와 같은 화학 증폭 개념에 기초한 최초의 레지스트는 이토(Ito) 등에 의하여 t-BOC (tertiary-butoxy carbonyl) 그룹으로 블록된 폴리하이드록시스티렌 유도체 (poly[p-(t-butyloxycarbonyloxy)styrene] : PBOCSt) 및 광산발생제로 오늄 염(onium

salt)을 사용한 레지스트 예로 문헌(American Chemical society, 'polymers in electronics', ACS Sym. Series, No. 242)에 게재되어 있다. 이와 같이 폴리하이드록시스티렌 유도체를 사용하는 이유는 종래의 레지스트에 사용되던 노볼락 페놀수지의 경우 딥(Deep) UV에 대해 흡수가 크므로 레지스트의 기판과의 접촉 계면까지 UV광이 충분히 도달하지 못한다. 그 결과 레지스트의 노광부에서 노광에 의한 화학변화가 충분하게 막두께 방향으로 일어나지 않게 되고 이로 인해 현상액에 대해 용해성이 불균일하게 된다. 이러한 문제는 현상 후에 형성되는 레지스트 패턴 단면 형상이 삼각형이 되게 한다. 따라서 얻어진 레지스트 패턴을 기판에 대해 내에칭 마스크로 하여 사용할 경우 목표했던 미세한 회로 패턴을 전사하지 못하는 문제가 발생한다. 이를 보완하기 위해 베이스 폴리머를 변경할 필요가 있고 내플라즈마성이 우수한 폴리하이드록시스티렌 유도체가 적합한 것으로 알려져 있다.

<18> 이러한 예로 우에노(Ueno) 등에 의해 폴리 파라-스티렌옥시테트라하이드로피라닐(poly(p-styreneoxytetrahydropyranyl)과 산발생제로 구성된 화학중폭 레지스트가 문헌(제36회 일본 응용물리학회 예고집, 1p-k-7, 1989)에 알려져 있으며, 스케젤(Schlegel) 등에 의해 노볼락 페놀수지, t-BOC 그룹으로 치환된 비스페놀-A, 피로갈롤 메탄설폰산에스테르(pyrogallol methanesulfonic ester)로 구성된 3 성분계 레지스트가 문헌(제37회 일본 응용물리학회 예고집, 28p-ZE-4, 1990)에 알려져 있다. 또한 이러한 제조방법과 관련한 기술들이 일본공개 특허공보 평2-27660호, 일본공개 특허공보 평5-232706호, 일본공개 특허공보 평5-249683호, 미국특허 제4,491,628호 및 미국특허 제5,310,619호 등에 개시되어 있다. 그러나 상기와 같은 화학 중폭 레지스트는 해상도가 기존의 g-선 및 I-선 용 레지스트에 반하여 우수한 반면에 레지스트의 노광부에서 발생하는 산이 미

량이므로 주변의 환경, 특히 레지스트 막표면 근처의 산소, 수분 및 기타 미량 성분의 영향을 쉽게 받고 안정된 미세 패턴 형성이 어렵다.

<19> 또한 맥도날드 (MacDonald) 등에 의해 공기 중에 함유된 미량의 디메칠아닐린이 노광에 의해 레지스트의 표면근처에서 발생한 산의 활성도를 떨어뜨려 레지스트 막표면의 난용화층을 발생시켜 상기 난용화층이 노광, 현상 처리 후의 레지스트 패턴의 표면에 잔존하게 하는 방법이 문헌(Proc. SPIE, Vol.1466, 2, 1991년)에 보고되고 있다. 그러나 상기 방법은 공정 후에 미세 패턴의 형태가 노광 후에 PEB공정까지의 시간지연에 의해 기판과의 반응에 의해 발생하는 푸팅(footing) 현상과 공정라인의 대기 중에 분포한 아민 성분에 의한 환경오염으로 발생하는 T-top형 패턴이 발생하는 문제점이 있다. 그러므로 상기 화합물을 적용한 레지스트 조성물의 경우 PED 안전성 측면에서 보완이 필요하며, 300 nm 이하의 파장에서 고감도와 고해상도를 구현하기에 적합한 새로운 베이스 폴리머를 적용한 레지스트 조성물이 요구되고 있다.

<20> 또한 최근의 대규모 집적회로의 경향중의 하나인 에칭의 건식화 경향을 들 수 있다. 상기 건식화 경향은 반도체 집적회로의 집적도를 높이기 위한 방법의 하나로 리소그래피 공정에서 기판의 에칭방법을 종래의 사이드 에칭이 큰 습식 에칭으로부터 사이드 에칭이 적은 건식 에칭으로 이전하는 최근의 추세를 의미한다. 상기 건식 에칭법의 사용은 건식 에칭법의 사용으로 인해 에칭시 발생하는 열에 의해 레지스트 패턴이 변화되지 않아야 하며 집적도가 높을수록 사용되는 레지스트의 경우 높은 내열성을 요구하게 되었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<21> 따라서 본 발명의 목적은 상기 문제점을 고려하여 원자의선을 사용하는 마이크로

리소그래피 공정에서 기판에 보다 미세한 패턴을 형성시킬 수 있고, 노광 후 지연 안정성을 높이며, 건식 에칭으로 인해 발생하는 열에 대해 높은 내열성을 갖춘 화학 증폭 레지스트 조성물에 적용이 가능한 새로운 폴리머 및 이를 적용한 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

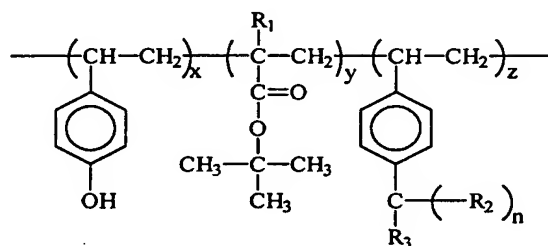
【발명의 구성 및 작용】

<22> [과제를 해결하기 위한 수단]

<23> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여 하기 화학식 1로 표시되는 화학 증폭 레지스트용 폴리머를 제공한다.

<24> [화학식 1]

<25>



<26> 상기 화학식 1에서, 상기 R_1 은 수소 또는 메틸이며, 상기 R_2 는 수소 또는 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 이며, 상기 R_3 는 염소, 브로모, 하이드록시, 사이아노, t-부톡시, CH_2NH_2 , CONH_2 , $\text{CH}=\text{NH}$, $\text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$ 또는 $\text{C}(\text{OH})=\text{NH}$ 이며,

<27> $x + y + z = 1$ 로 x 는 0.1 ~ 0.9, y 는 0.01 ~ 0.89, z 는 0.01 ~ 0.89이며,

<28> n 은 1 또는 2 이고, n 이 1 이면 다른 하나는 수소이다(여기에서 n 이 2이면 R_2 의 작용기는 모두 같다).

<29> 또한 본 발명은 (a) 화학식 1로 표시되는 폴리머, (b) 산을 발생하는 산발생제 및

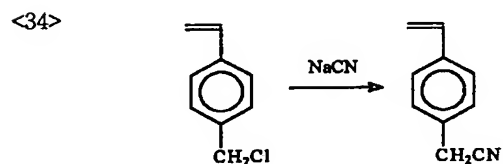
(c) 유기용매를 포함하는 레지스트 조성물을 제공한다.

<30> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

<31> 상기 화학식 1로 표시되는 알칼리 현상 가능한 폴리머를 합성하기 위해서는 폴리머를 구성하는 3 가지 각각의 모노머를 준비하여 환류 냉각기가 부착된 질소분위기의 반응기에 투입하고 반응시킨다. 중합 용매로는 테트라하이드로퓨란(이하 'THF'라 한다), 톨루엔, 벤젠, 클로로포름, 사염화탄소 등을 사용할 수 있으며, 아조비스이소부티로나이트릴(이하 'AIBN'이라 한다) 또는 벤조퍼옥사이드(이하 'BPO'이라 한다) 등의 중합개시제를 가하여 교반 중합시킨다. 반응이 종료되면 합성된 폴리머를 헥산에 침전시켜 침전물을 얻은 후 수회 세척한 후 진공 건조하여 폴리머를 수득할 수 있다.

<32> 상기 폴리머를 이루는 모노머 중에서 상기 화학식 1의 Z 반복단위를 가지는 모노머의 합성의 경우 반응식 1과 같은 경로를 거쳐 사이아노알킬스타이렌의 합성이 선행되어야 하며, 이렇게 합성된 4-사이아노알킬스타이렌에 t-부틸아크릴레이트, t-부틸 메타아크릴레이트 등을 도입하고, 상기 제조된 모노머를 다시 아세톡시스티렌, t-부틸아크릴레이트, t-부틸 메타아크릴레이트 등의 모노머와 함께 교반하여 폴리머를 완성할 수 있다.

<33> [반응식 1]

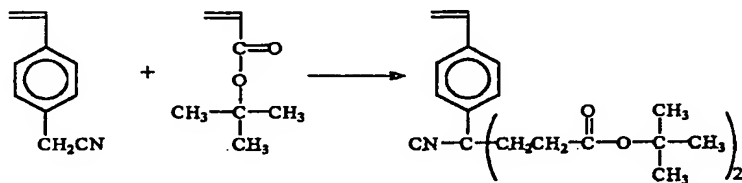


<35> 상기 Z 반복단위를 가지는 모노머의 합성은 두 단계를 거쳐 진행된다. 먼저 반응식 1 단계로 나트륨사이아나이드, 포타시움을 포함한 1 족 시아나이드를 물과 에탄올을

포함한 알킬알콜에 혼합한다. 상기 용액에 4-클로로알킬스타이렌 및 할로겐원소를 포함한 알킬스타이렌을 천천히 투입하여 반응시킨 후 사이아노알킬스타이렌을 합성한다. 이어 반응식 2 단계에서는 반응식 1 단계에서 수득한 모노머와 t-부틸아크릴레이트를 교반시켜 4-(3-사이아노-다이-1,5-t-부톡시카보닐-펜틸)스타이렌(이하 'CBCPS'라 한다)를 합성한다. 여기서 사이아노알킬스타이렌과 트리톤 비 용액 또는 테트라알킬아민하이드록사이드 용액을 다이옥산에 용해시킨 후 t-부틸아크릴레이트를 투입 교반시킨다. 반응이 완료되면 산성을 갖는 모든 용액으로 중화시키고 추출하여 CBCPS를 합성한다.

<36> [반응식 2]

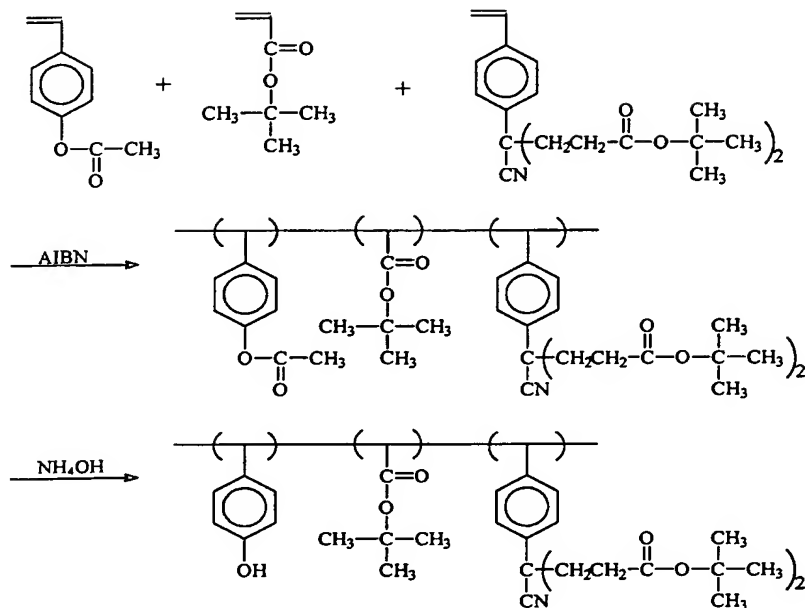
<37>



<38> 본 발명의 폴리머 합성에는 THF, 톨루엔, 벤젠, 클로로포름 또는 사염화탄소를 중합용매로 사용할 수 있으며, 4-아세톡시스티렌 또는 4-부톡시스티렌을 4-부틸아크릴레이트 또는 t-부틸 메타아크릴레이트와 상기에서 제조한 CPCBS를 투입하고, AIBN 또는 BPO 등의 중합개시제를 가한 후 교반 반응시켜 폴리머를 제조한다. 상기 폴리머는 중량 평균 분자량(Mw)이 3,000~30,000이며, 분산도가 합성 방법에 따라서 1.01~3.00으로 조절하여 합성될 수 있다. 상기 반응은 반응식 3에 따른 것이다.

<39> [반응식 3]

<40>



<41> 본 발명에 사용된 치환 모노머는 비노광부에서 충분한 현상 억제 능력을 나타내며, 노광부에서는 산의 작용에 의하여 치환기가 분해하여 현상액에 용해되는 특성을 나타낸다.

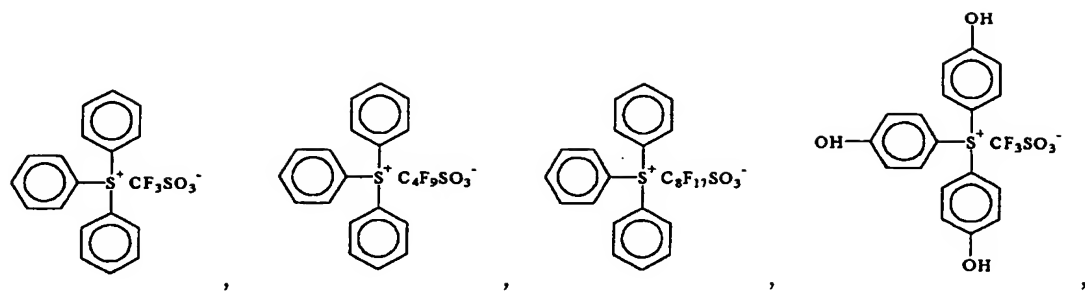
<42> 본 발명의 폴리머를 레지스트 조성물에 적용하는 경우 그 조성은 a) 상기 화학식 1로 표시되는 폴리머, b) 산을 발생하는 산발생제 및 c) 유기 용매를 포함한다.

<43> 본 발명의 폴리머를 레지스트 조성물에 적용하는 경우 상기 폴리머는 레지스트 조성 내에 1~50 중량% 포함되는 것이 바람직하다.

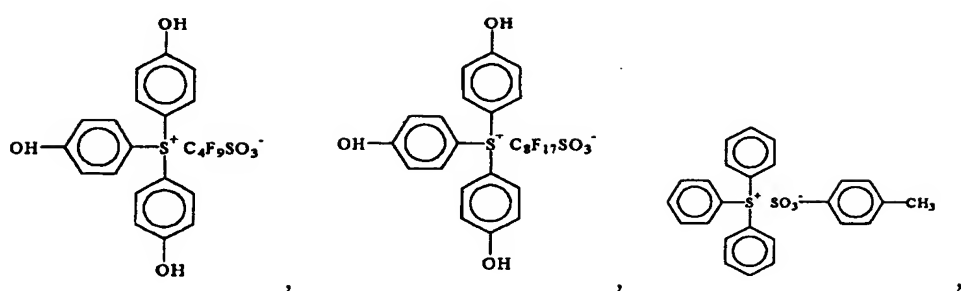
<44> 상기 b)의 산발생제는 설포늄염, 아이오도늄 등과 같은 오늄 염(onium salt), N-이미노설포네이트류, 다이설포늄류, 비스아릴설포닐디아조메탄류 및 아릴카보닐아릴설포닐디아조메탄류 등이 사용될 수 있으며, 레지스트 조성물 내에 상기 산발생제로부터 1종 이상 선택하여 0.1~50 중량% 포함되는 것이 바람직하다.

<45> 상기 설포늄염의 예는 하기와 같으며 이에 국한되는 것은 아니다.

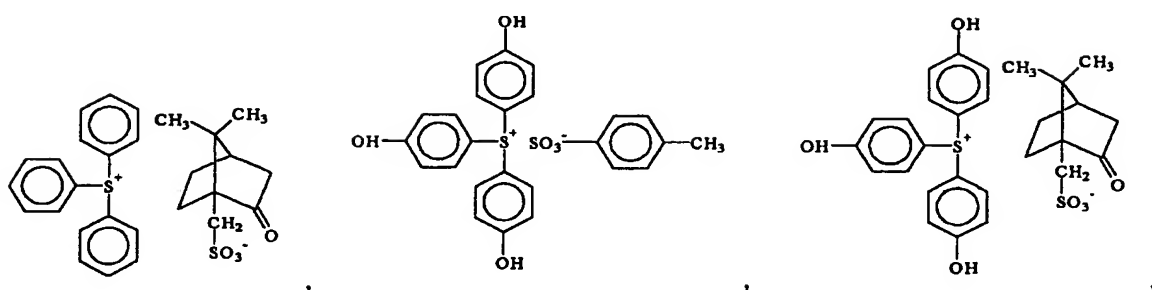
<46>



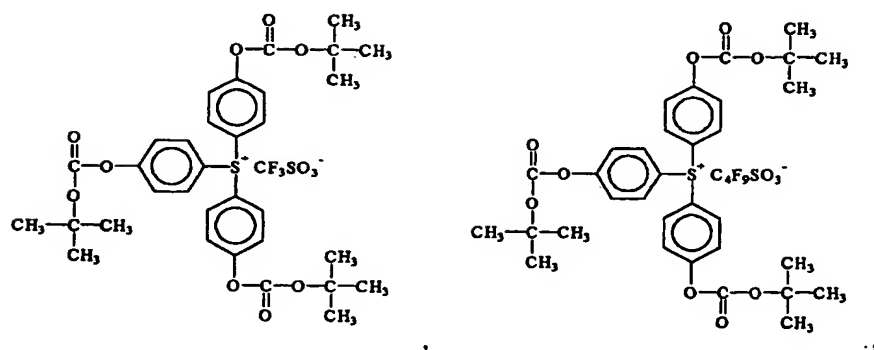
<47>



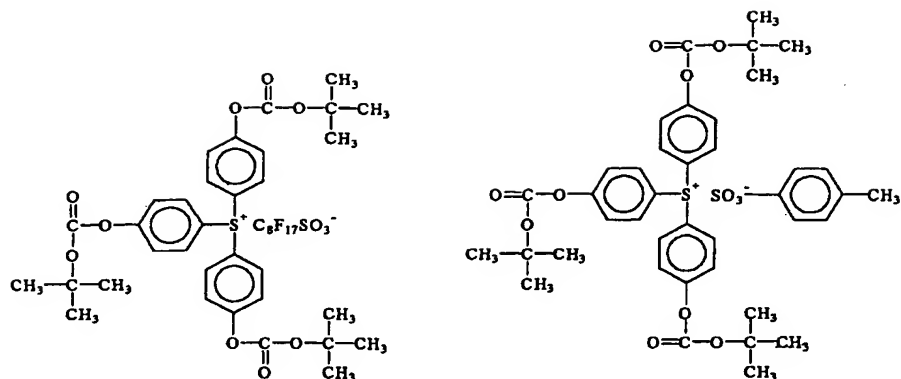
<48>



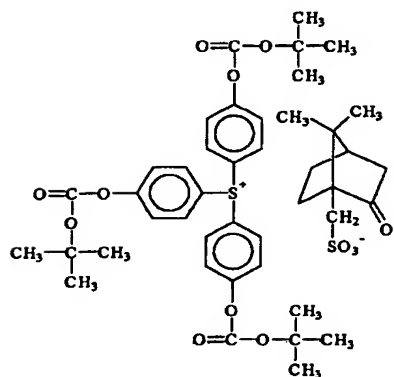
<49>



<50>



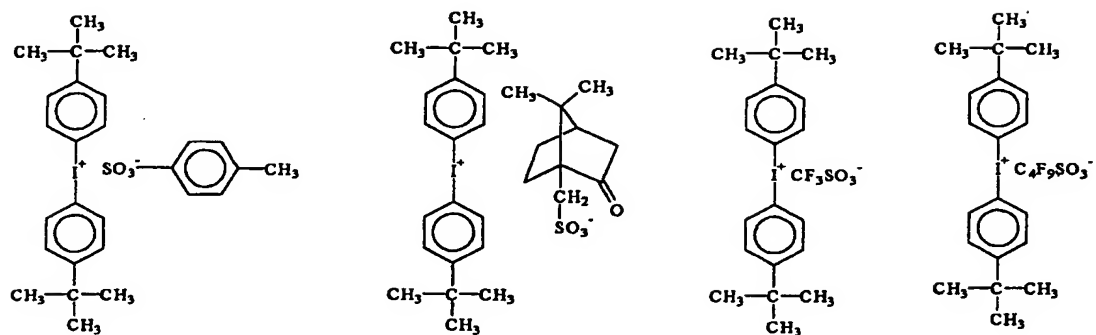
<51>



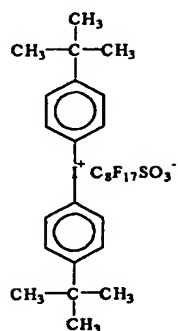
<52>

상기 아이오도늄염의 예는 하기와 같다.

<53>



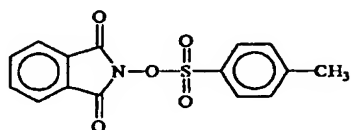
<54>



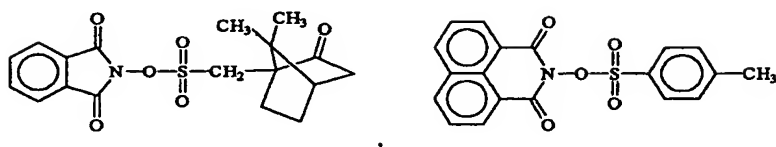
<55>

상기 N-이미노설포네이트류의 예는 하기와 같다.

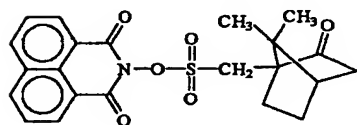
<56>



<57>



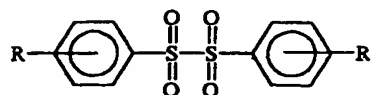
<58>



<59>

상기 다이설포닐류의 예는 하기와 같다.

<60>



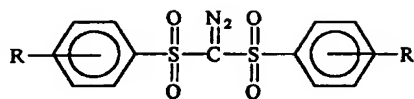
<61>

(상기 식에서 R은 H, $-\text{CH}_3$ 또는 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

<62>

상기 비스아릴설포닐다이아조메탄류의 예는 하기와 같다.

<63>



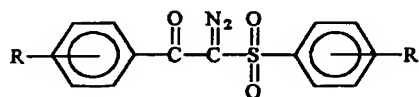
<64>

(상기 식에서 R은 H, -CH₃ 또는 -C(CH₃)₃)

<65>

상기 아릴카보닐아릴설폰다리아조메탄류의 예는 하기와 같다.

<66>



<67>

(상기 식에서 R은 H, -CH₃ 또는 -C(CH₃)₃)

<68>

상기 c)의 유기 용매는 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸에테르아세테이트, n-부틸아세테이트, 메틸이소부틸케톤, 에틸락테이트, 3-에톡시-에틸프로피오네이트, 3-메톡시-메틸프로피오네이트, 디글리콜모노에틸에테르, 2-헵타논, 디아세톤알콜, β-메톡시이소부티릭에시드 메틸에스테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸프로피오네이트, 메틸락테이트, 부틸락테이트, 에틸피루베이트, γ-부티롤락톤으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택하는 것이 바람직하며, 레지스트 조성물 내에 0.1~99 중량% 포함되는 것이 바람직하다.

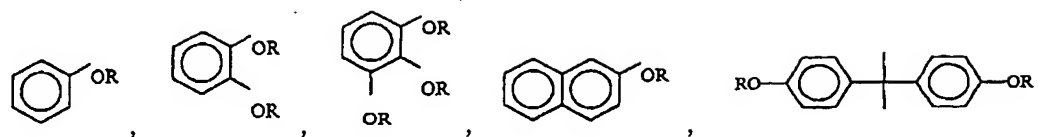
<69>

한편 본 발명의 폴리머를 적용한 레지스트 조성물은 비노광 부위의 용해 억제 향상을 위하여 용해 억제제를 첨가할 수도 있다. 용해 억제제의 사용은 비노광부와 노광부의 용해도 차이를 크게 만들어서 콘트라스트의 향상에 기여하게 된다. 이러한 용해억제형 첨가제는 레지스트 조성물 내에 본 발명의 폴리머의 중량에 대하여 0.1~50 중량% 첨가될 수 있다.

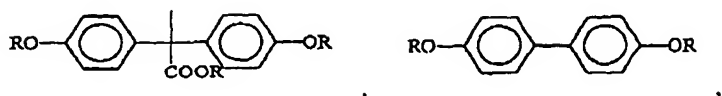
<70>

상기 용해억제제의 예는 하기와 같으며 이에 국한되는 것은 아니다.

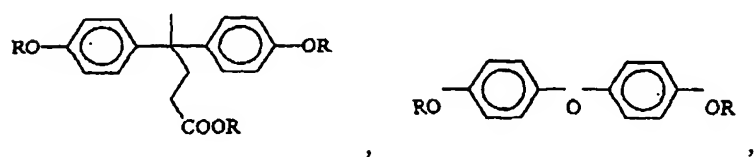
<71>



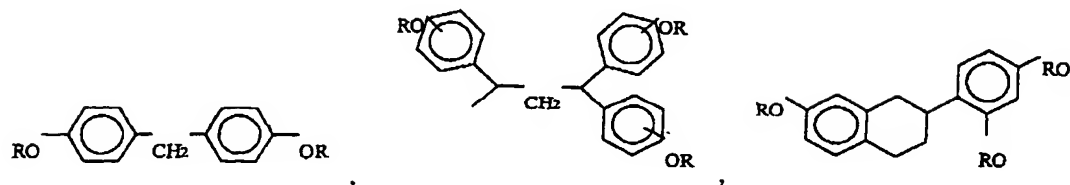
<72>



<73>



<74>



<75> (여기서, R 그룹은 탄소를 1 내지 10개를 갖고 수소와 산소를 포함한 분자이다)

<76> 본 발명의 폴리머를 적용한 레지스트 조성물이 미세 패턴을 얻기 위한 공정에서의 작용은 하기와 같다.

<77> 본 발명의 폴리머를 적용한 레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼 등의 기판 위에 얇은 박막을 형성시킨 후 염기성 수용액으로 처리하면 공중합체의 용해도가 낮아서 용해가 일어나지 않는다. 그러나 원자외선을 조사하면 감응하여 레지스트 내의 산발생제가 산을 발생시키고, 열의 부가 작용에 의하여 노광 영역에서 폴리머 구조의 현상 억제형 치환기가 분해 작용을 일으켜서 다시 산의 발생이 일어난다. 결과적으로 하나의 발생된 산이 여러 개의 산화성 분해 작용을 일으키는 화학 증폭현상을 나타내게 되는 것이다. 그 결과 노광부에서는 폴리머의 용해도가 크게 증가하게 되고, 염기성 수용액을 이용한 현

상대 비노광부와 노광부의 용해도의 차이가 발생하게 되는 것이다. 이러한 작용은 종래의 G-선 및 I-선을 사용한 종래의 레지스트 조성물보다 우수한 해상도를 얻을 수 있다.

<78> 이하의 실시예와 비교예에 의하여 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며 본 발명이 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<79> [폴리머 합성]

<80> 4-사이아노메틸스타이렌(CyMS)의 합성

<81> 교반봉이 장착된 500 ml 4 구 플라스크에 나트륨사이아나이드 49.01 g을 물 70.07 g 과 에탄올 50.96 g에 혼합하고, 플라스크 온도를 60 ℃로 승온하여 나트륨사이아나이드를 완전히 용해하였다. 상기 용액에 4-클로로메틸스타이렌 87.50 g을 천천히 투입하고, 반응온도를 60~70 ℃로 유지하고 교반하면서 3 시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 40 ℃로 냉각하고, 다이에틸에테르 100 g을 첨가하여 다이에틸에테르 층을 분리하였다. 분리된 유기층을 물 300 g으로 3 회 추출하고, 물 층을 다이에틸에테르 50 g으로 추출하여 유기 층에 혼합하였다. 분리 수득된 유기 층을 마그네슘설페이트로 1 일 동안 건조한 후, 증발기를 이용하여 유기용제를 제거하여 4-사이아노메틸스타이렌 수득물을 얻었다. 수득물은 80 %의 수득율을 나타내며, 진한 자주색을 나타내었다.

<82> 상기 합성은 반응식 1에 따른 것이다.

<83> 4-(3-사이아노-다이-1,5-t-부톡시카보닐-펜틸)스타이렌(CBCPS)의 합성

<84> 교반봉이 부착된 500 ml 4 구 플라스크에 상기에서 제조한 4-사이아노메틸스타이렌 57.28 g과 트리톤 비 용액 1.4 g을 다이옥산 40 g에 용해하였다. 반응기의 온도를 60 ℃로 유지하면서 t-부틸아크릴레이트 102.54 g을 약 30 분 동안 천천히 투입하고, 24 시

간 동안 교반하면서 반응시켰다. 반응 후 염산 용액으로 중화하고, 중화된 반응액에 다이에틸에테르 100 g과 물 300 g으로 3 회 추출하고, 물 층을 다이에틸에테르 50 g으로 추출하여 유기층에 혼합하였다. 분리 수득된 유기 층을 마그네슘설페이트로 1 일 동안 건조한 후 증발기를 이용하여 유기 용제를 제거하였다. 얻은 결과물을 감압 증류하여 미반응 물질을 제거하고, 메탄올로 재결정하여 연노랑색의 CBCPS를 60 %의 수득율로 수득하였다.

<85> 상기 합성은 반응식 2에 따른 것이다.

<86> 화학식 1의 폴리머 합성

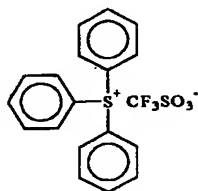
<87> 환류 냉각기가 부착된 500 ml 4 구 플라스크에 온도 조절 장치 및 질소 투입기를 부착하고 THF 300 ml를 투입하고, 질소를 가하여 30 분간 교반하였다. 이 반응기에 4-아세톡시스티렌 56.62 g과 t-부틸아크릴레이트 9.16 g 및 상기에서 제조한 CBCPS 24.14 g을 투입하고, 1.21 g의 AIBN을 가하여 온도를 40 °C로 유지하면서 질소 분위기 하에서 30 분간 교반하고, 반응기의 온도를 상승시켜서 반응액이 환류되도록 유지하면서 24 시간 동안 교반 반응시켰다. 반응 종료 후 온도를 상온으로 낮추고 반응액을 헥산 3 l에 침적시켜 침전물을 얻었다. 얻은 침전물을 여과하고 2 l의 헥산으로 수 회 세척하고 진공 건조하였다. 건조된 고분자를 플라스크에서 메탄올 300 ml에 용해하고, 30 % NH₄ OH 수용액 50 ml를 첨가하여 천천히 교반하고, 폴리머가 완전히 용해된 후 30 분간 추가 교반하였다. 이 용액을 1.5 l의 물에 침적시켜서 침전물을 얻고, 이 침전물을 여과하고 2 l의 순수로 수 회 세척한 후 2 일 동안 진공 건조하여 화학식 1의 폴리머 58.23 g을 수득하였다.

<88> 상기 합성은 반응식 3에 따른 것이다.

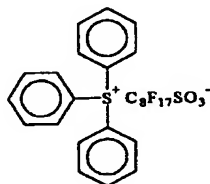
<89> [실시예 1~7] 화학 증폭 레지스트 조성물

<90> 상기 폴리머 합성방법으로 제조된 화학식 1로 표시되는 폴리머와 하기 화학식 2~6으로 표시되는 화합물을 산발생제로 사용하여 표 1의 조성으로 프로필렌글리콜모노메틸 에테르아세테이트(PGMEA) 및 에틸락테이트(EL)를 용매로 사용하여 화학 증폭 레지스트 조성물을 얻었다.

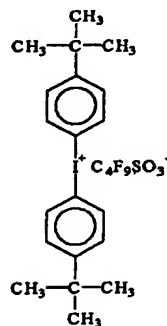
<91> 【화학식 2】



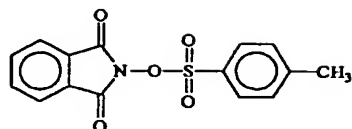
<92> 【화학식 3】



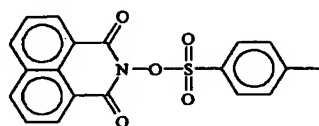
<93> 【화학식 4】



<94> 【화학식 5】



<95> 【화학식 6】



<96> 상기 화학 증폭 레지스트 조성물들을 실리콘 웨이퍼 위에 2000 rpm으로 회전 도포하고, 100 °C 온도로 90 초 가열하여 표 1에 나타낸 두께의 박막을 형성시켰다. 상기 박막 위에 미세 패턴 마스크를 장착하고, 248 nm의 단파장 빛을 조사하고, 110 °C 온도로 90 초 가열하여 화학 증폭 작용을 일으켰다. 이 후 2.38 % 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액으로 60 초간 현상한 후, 순수로 세척하고 건조하여 웨이퍼에 미세 패턴을 형상화하였다.

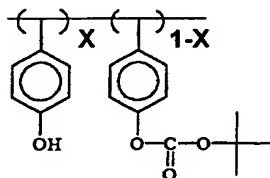
<97> 미세 패턴의 상대 감도와 해상도를 표 1에 기재하였다.

<98> 【비교예 1 ~ 4】

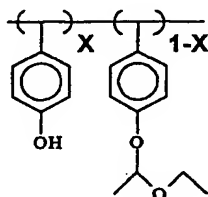
<99> 하기의 화학식 7로 표시되는 t-BOC(tertiary-Butoxy Carbonyl) 그룹으로 블록된 폴리하이드록시스티렌 및 화학식 8로 표시되는 EVE(Ethyl Vinyl Ether)로 블록된 폴리하이드록시스티렌을 폴리머로 사용하고, 상기 화학식 2~6으로 표시되는 화합물을 산발생제로 사용하여 표 1의 조성으로 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 및 에틸락테이트(EL)를 용매로 사용하여 화학 증폭 레지스트 조성물을 제조하였다. 상기 실시예 1 내지 7과 동일한 방법으로 실리콘 웨이퍼 위에 회전 도포하고 가열하여 박막을 형성시키고, 화학 증폭하여 미세 패턴을 형상화하였다.

<100> 미세 패턴의 상대 감도와 해상도를 표 1 에 기재하였다.

<101> 【화학식 7】



<102> 【화학식 8】



<103> 【표 1】

구 분	레지스트 조성			패턴 물성		
	폴리머 (중량부)	산발생제 (중량부)	용 매 (중량부)	박막두께 (μm)	상대감도 (mj/cm^2)	해상도 (μm)
실시예 1	화학식 1 (100)	화학식 2 (5)	PGMEA (550)	0.72	31	0.18
실시예 2	화학식 1 (100)	화학식 3 (5)	PGMEA (550)	0.72	30	0.18
실시예 3	화학식 1 (100)	화학식 4 (2) 화학식 5 (2)	PGMEA (550)	0.74	32	0.16
실시예 4	화학식 1 (100)	화학식 2 (3) 화학식 5 (2)	PGMEA (250) EL (300)	0.73	31	0.16
실시예 5	화학식 1 (100)	화학식 4 (3) 화학식 6 (2)	PGMEA (550)	0.72	27	0.18
실시예 6	화학식 1 (100)	화학식 2 (3) 화학식 6 (2)	PGMEA (550)	0.71	28	0.20
실시예 7	화학식 1 (100)	화학식 3 (3) 화학식 6 (2)	PGMEA (550)	0.71	33	0.18

<104>	비교예 1	화학식 7 (30) 화학식 8 (70)	화학식 2 (5)	PGMEA (550)	0.73	35	0.24
	비교예 2	화학식 7 (40) 화학식 8 (60)	화학식 3 (5)	PGMEA (250) EL (300)	0.73	38	0.24
	비교예 3	화학식 7 (100)	화학식 2 (3) 화학식 6 (2)	PGMEA (550)	0.74	39	0.30
	비교예 4	화학식 7 (100)	화학식 3 (3) 화학식 5 (2)	PGMEA (550)	0.72	42	0.28

<105> * 상기 표 1에서 상대 감도는 최적 에너지(optimum energy, Eop)를 뜻함.

<106> 상기 표 1에 기재된 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 7에 따른 경우의 해상도는 0.16 내지 0.20 μm 로서 비교예 1 내지 4의 경우인 0.24 내지 0.30 보다 월등히 우수하며, 상대감도 또한 28 내지 30 mj/cm^2 으로 비교예의 35 내지 45 mj/cm^2 보다 우수함을 알 수 있다.

【발명의 효과】

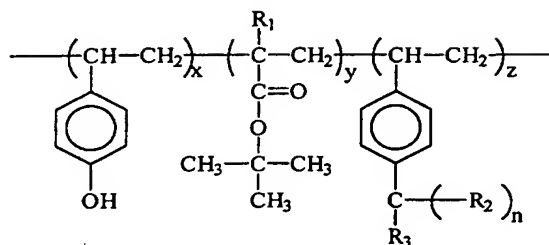
<107> 본 발명의 화학식 1로 표시되는 폴리머를 포함하는 화학 증폭 레지스트 조성물은 원자의선을 사용하는 마이크로리소그래피 공정에서 단파장에 신속하게 감응하여 웨이퍼 위에 고해상도의 미세한 패턴을 형성시킬 수 있고, 공정 주변 환경의 영향으로 발생하는 노광과 노광 후 가열 공정까지의 시간지연 차이에서 일어나는 레지스트 잠상과 실제 현상 후의 레지스트 미세화로 패턴의 변형현상 및 염기성 아민에 의한 광산발생제와 발생된 산의 반응으로 나타나는 레지스트 표면층의 변형, 즉 T-top형 패턴 발생을 억제하며, 건식 에칭으로 인해 발생하는 열에 대해 높은 내열성을 갖춤으로써, 256 메가 및 기가비트 DRAM의 제조에 적합하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 화학 증폭 레지스트용 폴리머:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R_1 은 수소 또는 메틸이며, R_2 는 수소 또는 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 이며, R_3 는 염소, 브로모, 하이드록시, 사이아노, t-부톡시, CH_2NH_2 , CONH_2 , $\text{CH}=\text{NH}$, $\text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$ 또는 $\text{C}(\text{OH})=\text{NH}$ 이며,

$x + y + z = 1$ 로 x 는 0.1 ~ 0.9, y 는 0.01 ~ 0.89, z 는 0.01 ~ 0.89이며, n 은 1 또는 2 이고, n 이 1 이면 다른 하나는 수소이다(여기에서 n 이 2이면 R_2 의 작용기가 모두 같은 것이다).

【청구항 2】

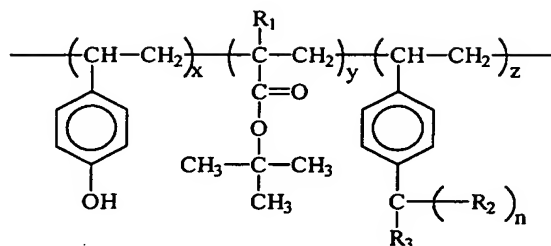
제 1 항에 있어서,

상기 폴리머는 분자량이 3,000~30,000이며, 분산도가 1.01~3.00인 화학 증폭 레지스트용 폴리머.

【청구항 3】

a) 하기 화학식 1로 표시되는 폴리머

[화학식 1]



상기 식에서, R_1 은 수소 또는 메틸이며, R_2 는 수소 또는 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 이며, R_3 는 염소, 브로모, 하이드록시, 사이아노, t-부톡시, CH_2NH_2 , CONH_2 , $\text{CH}=\text{NH}$, $\text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$ 또는 $\text{C}(\text{OH})=\text{NH}$ 이며, $x + y + z = 1$ 로 x 는 0.1 ~ 0.9, y 는 0.01 ~ 0.89, z 는 0.01 ~ 0.89이며, n 은 1 또는 2 이고, n 이 1 이면 다른 하나는 수소이며, n 이 2이면 R_2 의 작용기는 모두 같은 것임;

b) 산발생제; 및

c) 용매

를 포함하는 레지스트 조성물.

【청구항 4】

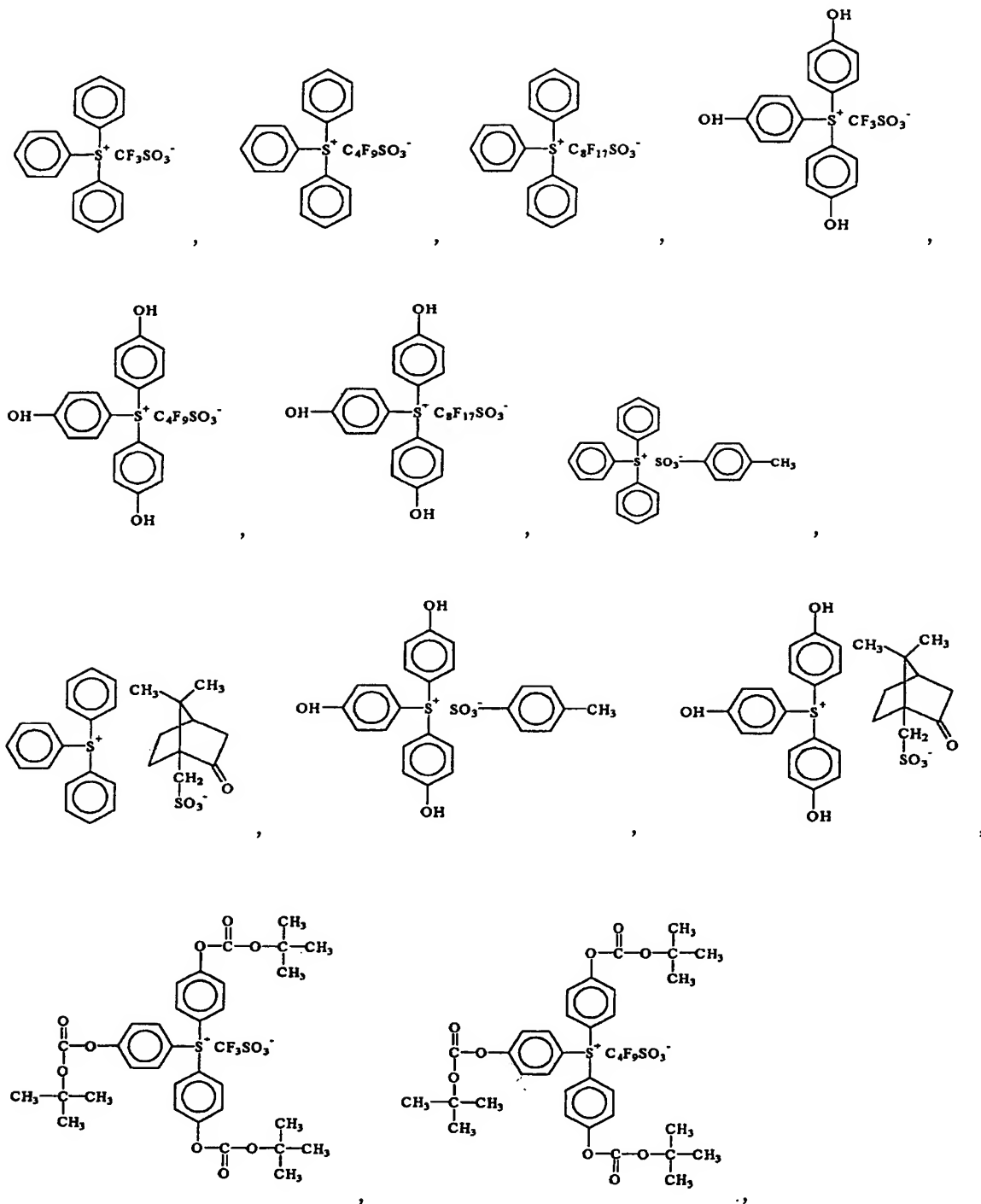
제 3 항에 있어서,

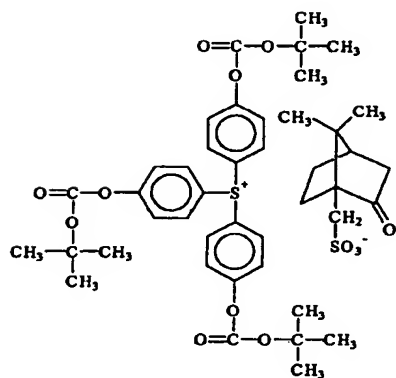
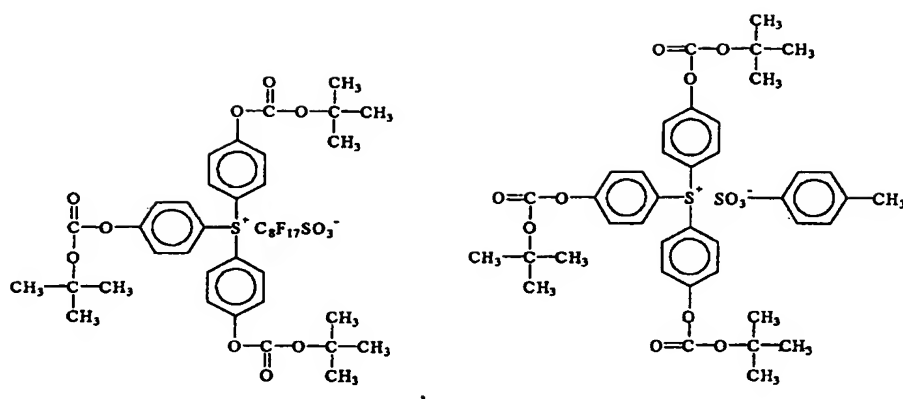
상기 a)의 화학식 1로 표시되는 고분자 수지가 조성물 내에 0.1~50 중량% 포함되는 레지스트 조성물.

【청구항 5】

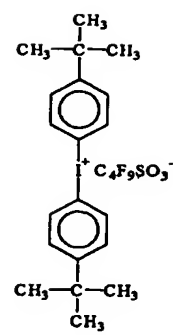
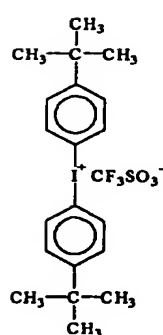
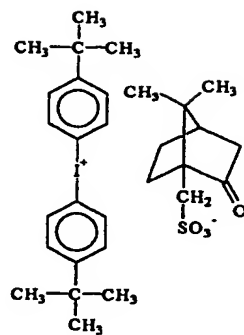
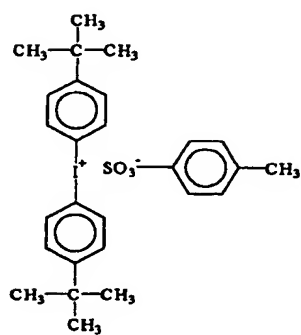
제 3 항에 있어서,

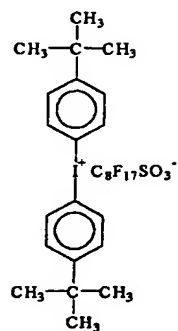
상기 b)의 산 발생제는



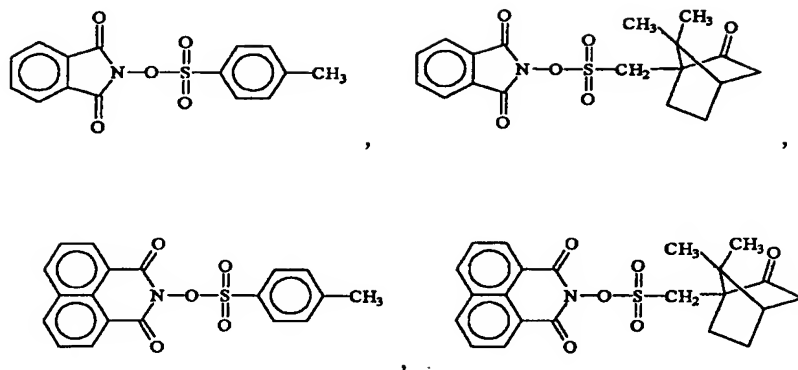


인 설포늄염;

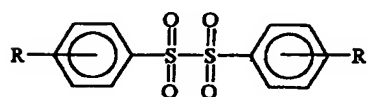




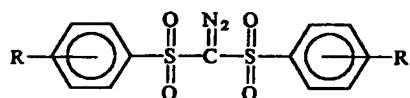
인 아이오도늄염;



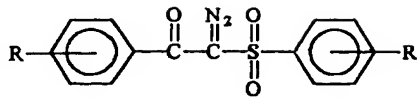
인 N-이미노설포네이트류;



(상기 식에서 R은 H, $-\text{CH}_3$ 또는 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)인 다이설포늄;



(상기 식에서 R은 H, $-\text{CH}_3$ 또는 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)인 비스아릴설포닐다리아조메탄류;



(상기 식에서 R은 H, -CH₃ 또는 -C(CH₃)₃)인 아릴카보닐아릴설폰다리아조메탄류로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되며, 상기 감광성 레지스트 조성물 내에 0.1~50 중량% 포함되는 레지스트 조성물.

【청구항 6】

제 3 항에 있어서,

상기 c)의 용매가 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸에테르아세테이트, n-부틸아세테이트, 메틸이소부틸케톤, 에틸락테이트, 3-에톡시-에틸프로피오네이트, 3-메톡시-메틸프로피오네이트, 디글리콜모노에틸에테르, 2-헵타논, 디아세톤알콜, β-메톡시이소부티릭에시드 메틸에스테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸프로피오네이트, 메틸락테이트, 부틸락테이트, 에틸피루베이트, γ-부티롤락톤으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되며, 상기 감광성 레지스트 조성물 내에 0.1~99 중량% 포함되는 레지스트 조성물.